

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

541454

(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

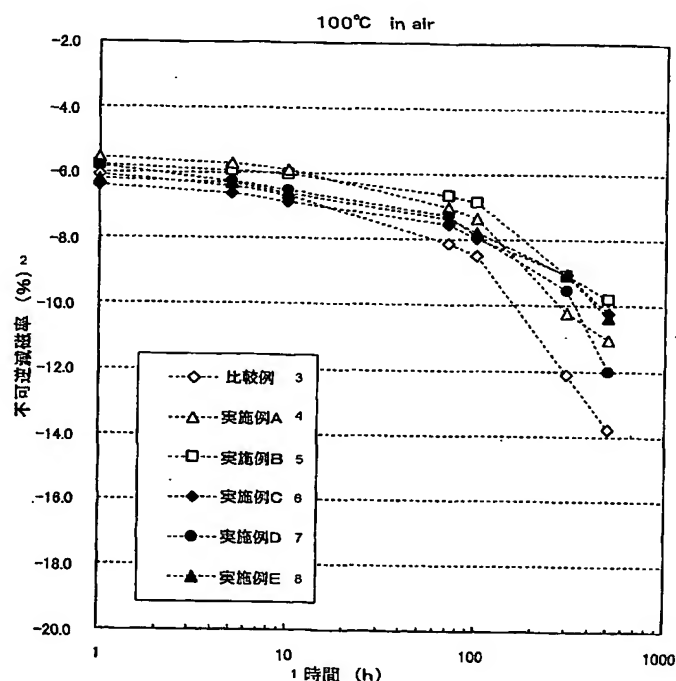
(10) 国際公開番号  
WO 2004/064086 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01F 1/09, 1/08, B22F 1/02 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 7 番 1 9 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000116
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 9 日 (09.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-4694 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP  
特願2003-54561 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) JP  
特願2003-127078 2003 年 5 月 2 日 (02.05.2003) JP  
特願2003-166056 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 NEOMAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 公志 (YOSHIMURA, Kohshi) [JP/JP]; 〒573-0164 大阪府 枚方市 長尾谷町 2 丁目 5 2 5 番地 Osaka (JP). 大島 一英 (OSHIMA, Kazuhide) [JP/JP]; 〒569-1041 大阪府 高槻市 奈佐原 1-1 3-3 0 4-3 0 1 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 清水 善廣, 外 (SHIMIZU, Yoshihiro et al.); 〒169-0075 東京都 新宿区 高田馬場 2 丁目 1 4 番 4 号 八城ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

/続葉有/

(54) Title: OXIDATION-RESISTANT RARE EARTH BASED MAGNET POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, COMPOUND FOR RARE EARTH BASED BONDED MAGNET, RARE EARTH BASED BONDED MAGNET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法



1...TIME (h)  
2...NON-REVERSIBLE MAGNETISM DECREASE RATE (%)  
3...COMPARATIVE EXAMPLE  
4...EXAMPLE A  
5...EXAMPLE B  
6...EXAMPLE C  
7...EXAMPLE D  
8...EXAMPLE E

(57) Abstract: An oxidation-resistant rare earth based magnet powder, characterized in that it has a layer containing a pigment as a primary component adhered onto its surface; a method for producing the magnet powder; a compound for a rare earth based bonded magnet; and a rare earth based bonded magnet and a method for the production thereof. The magnet powder is useful for producing a rare earth based bonded magnet which is excellent in the resistance to oxidation and also exhibits high magnetic characteristics.

(57) 要約: 本発明の課題は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法を提供することである。本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなることを特徴とする。



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法

### 技術分野

本発明は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法に関する。

### 背景技術

Nd-Fe-B系磁石粉末に代表されるR-Fe-B系磁石粉末（R：希土類元素）などの希土類系磁石粉末を、バインダとして熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などを用いて所定形状に成形することで製造される希土類系ボンド磁石は、樹脂バインダを含有しているために希土類系焼結磁石に比較すれば磁気特性が低くなるものの、フェライト磁石などに比べればなお十分に高い磁気特性を有しており、また、複雑形状や薄肉形状の磁石やラジアル異方性磁石を容易に得ることができるといった希土類系焼結磁石にはない特徴を持っている。従って、希土類系ボンド磁石は、特にスピンドルモータやステッピングモータなどの小型モータに多く用いられ、近年、その需要が増加している。

希土類系磁石粉末は高い磁気特性を有するが、RやFeが組成の大半を占めることから腐食や酸化を起しやすいという問題がある。そのため、希土類系ボンド磁石の製造においては、まず、希土類系磁石粉末を、溶解もしくは溶融（軟化）させた樹脂バインダと混合して磁石粉末の表面が樹脂バインダで被覆されたコンパウンドと呼ばれる粉末顆粒状原料を調製した後、このコンパウンドを射出成形や圧縮成形や押出成形し、用いる樹脂バインダが熱硬化性樹脂である場合にはさらに加熱して樹脂バインダを硬化させることで所定形状に成形して製品化される。しかしながら、このようにして製品化された希土類系ボンド磁石であっても、そ

の表面に希土類系磁石粉末が露出していると、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって磁石粉末が腐食して錆が発生したり、100℃程度の大気中でも酸化が進行したりするので、例えば部品組み込み後に磁気特性の劣化やばらつきを招くことがある。また、樹脂バインダとして汎用されているエポキシ樹脂やナイロン樹脂などは水分や酸素の透過性を有する。従って、これらの樹脂を樹脂バインダに用いた希土類系ボンド磁石においては、樹脂を透過した水分や酸素で希土類系磁石粉末が腐食したり酸化したりする可能性があることを否定できない。さらに、希土類系磁石粉末が腐食や酸化を起しやすいことに鑑みれば、射出成形を行う場合には混練成形時の温度条件に配慮する必要があるし、圧縮成形を行う場合には成形後の硬化処理を不活性ガス雰囲気中や真空中で行う必要がある。

また、コンパウンドを圧縮成形して所定形状に成形して製造されたボンド磁石には、磁石粉末の粒子と粒子の間に樹脂バインダが十分に充填されないことに起因する空孔（空隙）部が磁石の表面や内部に存在するので、わずかな酸やアルカリや水分などによっても、これらが空孔部に浸入することにより磁石の表面から腐食が進行して錆が発生するという問題がある。この問題の解決手段としては、コンパウンドにおける磁石粉末に対する樹脂バインダの配合割合を増やす方法が考えられるが、樹脂バインダの配合割合を増やした場合には、コンパウンドの流動性が悪くなるので製造上の問題が発生したり、磁石粉末の密度が低下することで磁気特性が低くなったりするので、コンパウンドにおける磁石粉末に対する樹脂バインダの配合割合には上限があることから（通常3重量%程度）、この方法は有効な解決手段にはならない。

以上のような問題を解消すべく、希土類系磁石粉末に耐酸化性を付与する方法として、例えば、特開昭64-11304号公報や特開平7-278602号公報において、希土類系磁石粉末の表面に、無機リン酸化合物被膜（リンを構成成分とする被膜）を形成する方法が提案されている。しかしながら、無機リン酸化合物被膜を表面に形成してなる希土類系磁石粉末を用いて所定形状に成形した希土類系ボンド磁石は、酸化による磁気特性の経時変化が大きいという問題がある。この現象は、ボンド磁石の成形時、磁石粉末の流れ性不足に起因して成形圧力により磁石粉末が割れたりし、酸化しやすい粒子破面が露出することなどによると推察

される。

また、希土類系ボンド磁石に存在する空孔部の処理方法について種々の方法が提案されていることは周知の通りであるが、例えば、特開 2001-11504 号公報に記載されている方法のように、既に存在する空孔部を封孔する方法では、磁石の表面における空孔部の処理には効果を発揮するものの、磁石の内部の空孔部は十分に処理できないという問題がある。従って、希土類系ボンド磁石の表面や内部に発生する空孔部に対しては、既に存在する空孔部をいかに封孔するかという視点よりも、空孔部が発生しないようにいかにボンド磁石を製造するかという視点に立って解決手段を検討する方が適切であると考えられる。例えば、特開 平 5-129119 号公報に記載されている、核となる磁石粉末の表面に固体樹脂の被膜を形成し、さらにその表面に液体樹脂の被膜を介して核となる磁石粉末よりも小さい磁石粉末を付着させた造粒粉末を用いたボンド磁石の製造方法は、この視点に立ったものであり、圧縮成形時における成形体の高密度化を促進して空孔部の発生を軽減するものである。しかしながら、この方法は注目に値するものであるが、幾つもの製造工程を経なければならないといった問題がある。

そこで本発明は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

上記の技術背景に基づいてなされた本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第 1 項記載の通り、顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなることを特徴とする。

また、請求の範囲第 2 項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第 1 項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、顔料が無機顔料であることを特徴とする。

また、請求の範囲第 3 項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第 2 項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、無機顔料がカーボンブラックであ

ることを特徴とする。

また、請求の範囲第4項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、顔料が有機顔料であることを特徴とする。

また、請求の範囲第5項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第4項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、有機顔料がインダンスレン系顔料またはフタロシアニン系顔料であることを特徴とする。

また、請求の範囲第6項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、顔料の平均粒径（長径）が $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

また、請求の範囲第7項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の平均粒径（長径）が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

また、請求の範囲第8項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第7項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末がHDDR磁石粉末であることを特徴とする。

また、請求の範囲第9項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の表面に形成された1層以上の被膜を介して最表面に被着層を有してなることを特徴とする。

また、請求の範囲第10項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第9項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が無機燐酸化合物被膜であることを特徴とする。

また、請求の範囲第11項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求の範囲第9項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が金属被膜であることを特徴とする。

また、本発明の顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法は、請求の範囲第12項記載の通り、希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする。

また、請求の範囲第 1 3 項記載の製造方法は、請求の範囲第 1 2 項記載の製造方法において、希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、濾過を行って顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を取得することを特徴とする。

また、請求の範囲第 1 4 項記載の製造方法は、請求の範囲第 1 2 項記載の製造方法において、顔料含有処理液中における顔料の含有量が 5 重量%～33 重量%であることを特徴とする。

また、請求の範囲第 1 5 項記載の製造方法は、請求の範囲第 1 2 項記載の製造方法において、顔料含有処理液が有機分散媒を含有してなることを特徴とする。

また、希土類系磁石粉末の表面に形成された 1 層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなる耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法は、請求の範囲第 1 6 項記載の通り、表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする。

また、本発明の希土類系ボンド磁石用コンパウンドは、請求の範囲第 1 7 項記載の通り、請求の範囲第 1 項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末と樹脂バインダとからなることを特徴とする。

また、本発明の希土類系ボンド磁石は、請求の範囲第 1 8 項記載の通り、請求の範囲第 1 7 項記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて所定形状に成形されてなることを特徴とする。

また、本発明の希土類系ボンド磁石の製造方法は、請求の範囲第 1 9 項記載の通り、請求の範囲第 1 7 項記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて少なくとも圧縮成形を含む工程にて所定形状に成形し、必要に応じて得られた成形体を加熱硬化することを特徴とする。

また、請求の範囲第 2 0 項記載の製造方法は、請求の範囲第 1 9 項記載の製造方法において、圧縮成形を 0.1 GPa～1 GPa の圧力で加圧して行うことを特徴とする。

本発明によれば、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法が

提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例Iにおける、大気中100℃で500時間加熱する加熱試験による磁束劣化率（不可逆減磁率）の測定結果を示すグラフである。

図2は、同、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験における測定結果を示すグラフである。

図3は、同、表面に存在する空孔部の個数を示すグラフである。

図4は、同、水への浸漬時間と重量変化率の関係を示すグラフである。

図5は、実施例IIにおける、大気中100℃で500時間加熱する加熱試験による磁束劣化率（不可逆減磁率）の測定結果を示すグラフである。

図6は、同、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験における測定結果を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、例えば、希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することにより製造することができる。

顔料含有処理液の調製方法としては、例えば、アンモニアなどでpHを6.5～9.0に調整した弱アルカリ性水に顔料を分散させる方法が挙げられる。処理液のpHを6.5～9.0に調整するのは、処理液による希土類系磁石粉末の腐食を防止するためである。処理液の粘度は、良好な取扱性を確保するといった観点から、2cP～50cPが望ましい。なお、顔料含有処理液は、エチルアルコールやイソプロピルアルコールなどの有機溶媒に顔料を分散させたものであってもよい。

顔料としては、有機顔料と無機顔料のいずれの顔料も用いることができる。有機顔料としては、インダンスレン系顔料やフタロシアニン系顔料の他、アゾ系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、イソインドレン系、アゾメチンアゾ系、ジケ



トピロピロール系の顔料などが挙げられる。顔料として有機顔料を用いた場合、有機顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる希土類系磁石粉末は、樹脂バインダとからなる希土類系ボンド磁石用コンパウンドに適度の粘弾性と優れた流動性を付与するとともに、被着層を構成する有機顔料が圧縮成形時に受ける応力を吸収して緩和するので磁石粉末の破碎が起こって新生破面が生成するといったことが起きにくくなる点において都合がよい。また、有機顔料の種類によっては、ボンド磁石に高抵抗性を付与することができることが期待される。中でも、インダンスレン系顔料やフタロシアニン系顔料は、耐食性や耐熱性に優れるので、これらは好適な有機顔料であるといえる。

無機顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、酸化亜鉛、アルミナ、硫化亜鉛、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。顔料として無機顔料を用いた場合、希土類系磁石粉末の表面に形成された無機顔料を主たる構成成分とする被着層は、酸素や水蒸気などの非透過性に優れることから、磁石粉末にとりわけ優れた耐酸化性を付与することができる点において都合がよい。好適な無機顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。

顔料の平均粒径（長径）は、顔料含有処理液中における顔料の均一分散性を確保するといった観点から、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ が望ましい。平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、その製造が困難であるとともに処理液中で凝集しやすくなって取扱性に劣る一方、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ を超えると、処理液中における比重が大きくなってしまって沈降してしまったりする恐れがある。

処理液中における顔料の含有量は、5重量%～33重量%が望ましい。含有量が5重量%未満であると、十分量の顔料からなる被着層が希土類系磁石粉末の表面に形成されず、優れた耐酸化性を磁石粉末に付与することができなくなる恐れがある一方、含有量が33重量%を超えると、処理液中で顔料が凝集や沈降してしまい、その分散性が悪化する恐れがあるからである。なお、処理液中における顔料の含有量は、より望ましくは10重量%～30重量%である。

顔料含有処理液には有機分散媒を添加することが望ましい。有機分散媒は、処理液中での顔料の凝集や沈降を抑制する目的で使用されるものである。有機分散媒としては、アニオン性分散媒（脂肪族系多価カルボン酸、ポリエーテルポリエ

ステルカルボン酸塩、高分子ポリエステル酸ポリアミン塩、高分子量ポリカルボン酸長鎖アミン塩など)、非イオン性分散媒(ポリオキシエチレンアルキルエーテルやソルビタンエステルなどのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など)、高分子分散媒(水溶性エポキシのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など、スチレン-アクリル酸共重合物、ニカワなど)が、上記の目的の観点から、また、顔料との親和性やコストの観点などから好適に用いられる。

処理液中への有機分散媒の添加量は、9重量%~24重量%が望ましい。添加量が9重量%未満であると、顔料の分散性が低下する恐れがある一方、24重量%を超えると、処理液の粘性が高くなりすぎて取扱性に劣る恐れがあるからである。

耐酸化性希土類系磁石粉末は、例えば、以上のようにして調製された顔料含有処理液に、希土類系磁石粉末を浸漬して混合攪拌した後、顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を濾取してからこれを乾燥して製造することができる。顔料含有処理液に希土類系磁石粉末を浸漬して混合攪拌する時間は、希土類系磁石粉末量などにも依存するが、概ね1分~20分である。顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を濾取する際、減圧濾過や加圧濾過を行えば、磁石粉末の表面に顔料をより強固に吸着せしめることができる。磁気特性の劣化を招くことなく希土類系磁石粉末に耐酸化性を付与するためには、乾燥は、自然乾燥または不活性ガス(窒素ガスやアルゴンガスなど)雰囲気中や真空中80℃~120℃加熱乾燥が望ましい。加熱乾燥を採用する場合の乾燥時間は、希土類系磁石粉末量などにも依存するが、概ね20分~2時間である。濾取した顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末が凝集塊となっている場合には予め解砕してから乾燥することが望ましい。なお、顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末の取得は、希土類系磁石粉末に顔料含有処理液を噴霧することで行ってもよい。

以上のようにして希土類系磁石粉末の表面に形成された顔料を主たる構成成分とする被着層は、優れた耐酸化性を磁石粉末に付与するものであるが、この被着層は、磁石粉末成分が関与する化学反応に基づいて形成されたものではなく、ナノメートルオーダーの顔料微粒子が分子間力で磁石粉末の表面に吸着して形成さ

れたものであるので、その形成過程において、磁石粉末の表面付近が変質して磁石粉末の磁気特性が劣化するといった問題などがない。従って、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いれば、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造することができる。

さらに、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いて製造された希土類系ボンド磁石が耐酸化性に優れるのは、磁石粉末が耐酸化性に優れることによるだけでなく、通常、ボンド磁石の成形時においては、磁石粉末の流れ性不足に起因して成形圧力により磁石粉末が割れて酸化しやすい粒子破面が生じたりすることがあるが、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いた場合には、磁石粉末の表面に形成された被着層を構成する顔料粒子が、ボンド磁石の成形時における磁石粉末の流れ性を改善する潤滑作用を発揮することで、成形圧力により磁石粉末が割れて酸化しやすい粒子破壊面が生じたりすることが抑制されていることにもよると推測される。

また、希土類系ボンド磁石の成形方法として、圧縮成形方法や、圧縮成形と圧延成形を組み合わせた成形方法（例えば、F.Yamashita, Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry, pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J.Bonder, Rinton Press を参照）などを採用した場合、通常、製造されたボンド磁石の表面には無数の空孔部が存在するが、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いて製造された希土類系ボンド磁石においては、そのような空孔部を、磁石粉末の表面に形成された被着層を構成する顔料粒子が封孔するという効果があり、このことも本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いて製造された希土類系ボンド磁石が耐酸化性に優れることに寄与していると考えられる。

本発明によれば、平均粒径（長径）が小さい（例えば $200\mu\text{m}$ 以下）希土類系磁石粉末、例えば、平均粒径が $80\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の、希土類系磁石合金を水素中で加熱して水素を吸蔵させた後、脱水素処理し、次いで冷却することによって得られる磁氣的異方性のHDDR（Hydrogenation-

Disproportionation-Desorption-Recombination) 磁石粉末 (特公平 6-82575 号公報参照) などに対しても、磁石粉末の表面付近を変質させることがないので、磁気特性の劣化を引き起こすことなく優れた耐酸化性を付与することができる。なお、希土類系磁石粉末は、予め、自体公知の方法によって酸洗や脱脂や洗浄などの前処理が施されたものであってもよい。

また、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、希土類系磁石粉末の表面に形成された 1 層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなるものであってもよい。このような耐酸化性希土類系磁石粉末は、例えば、表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することにより製造することができる。表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末としては、例えば、特開昭 64-11304 号公報や特開平 7-278602 号公報に記載の、表面に耐酸化性被膜である無機燐酸化合物被膜を形成した希土類系磁石粉末などが挙げられる。また、希土類系磁石粉末の表面に形成する被膜は、無機燐酸化合物被膜に限定されるものではなく、アルミニウム被膜や亜鉛被膜などの金属被膜、ポリイミド被膜などの樹脂被膜といった自体公知の耐酸化性被膜であってもよい。また、複数の被膜からなる積層被膜であってもよい。以上のようにして希土類系磁石粉末の最表面に形成された顔料を主たる構成成分とする被着層は、その下層に形成された被膜の耐酸化性作用が十分でない場合であっても、その耐酸化性作用を効果的に補填や増強する。

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、自体公知の方法によって樹脂バイндаとともに希土類系ボンド磁石用コンパウンドとされる。樹脂バイндаとしては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリアミド (ナイロン 66 やナイロン 6 やナイロン 12 など)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの熱可塑性樹脂、ゴムやエストラマ、これらの変性体や共重合体や混合物 (例えば、熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂など) に熱可塑性樹脂の粉末を分散させたもの : F.Yamashita, Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry, pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international

workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J. Bonder, Rinton Press を参照) などを用いることができる。コンパウンドにおける耐酸化性希土類系磁石粉末に対する樹脂バインダの配合割合は、3重量%を上限とすることが望ましい。コンパウンドを得る際には、カップリング剤や潤滑剤や硬化剤などの添加剤を通常用いられる添加量にて添加してもよい。

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いた希土類系ボンド磁石は、以上のようにして調製された希土類系ボンド磁石用コンパウンドを圧縮成形や射出成形や押出成形などにより所定形状に成形して製品化される。例えば、圧縮成形を行う場合、圧縮成形方法は、一般的に行われる圧縮成形方法の他、圧縮成形と圧延成形を組み合わせた成形方法（例えば、前出の F.Yamashita, Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry, pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J. Bonder, Rinton Press を参照) などを含む。

希土類系ボンド磁石用コンパウンドを圧縮成形することにより、磁石粉末の最表面に形成された被着層を構成する顔料が磁石粉末の粒子と粒子の間に押しやられて充填されることで、ボンド磁石の表面や内部における空孔部の発生を軽減することができる。コンパウンドの圧縮成形は、0.1 GPa～1 GPaの圧力で加圧して行うことが望ましく、0.3 GPa～0.6 GPaの圧力で加圧して行うことがより望ましい。圧力が0.1 GPa未満であると、圧力が小さすぎてボンド磁石の高密度化を十分に図ることができないことに起因して空孔部の発生を効果的に軽減することができない恐れがある一方、圧力が1 GPaを越えると、圧力が大きすぎて磁石粉末の破砕が起って新生破面が生成したりする恐れがあるからである。成形温度は、樹脂バインダの種類にも依存するが、通常、室温（20℃）～120℃である。磁石粉末の粒子相互間や磁石粉末の粒子と樹脂バインダとの間の摩擦を低減させて高密度なボンド磁石とするため、また、磁石粉末の最表面に形成された被着層を構成する顔料の流動性を高めて顔料が磁石粉末の粒子と粒子の間に円滑に押しやられて充填されやすくするためには、成形温度は8

0℃～100℃とすることが望ましい。

樹脂バインダとして熱硬化性樹脂を用いた場合、最後に、得られた成形体を加熱硬化することで希土類系ボンド磁石とする。成形体の加熱硬化は常法に従って行えばよく、例えば、不活性ガス（窒素ガスやアルゴンガスなど）雰囲気中や真空中140℃～200℃にて1時間～5時間の条件で行えばよい。

本発明により製造される希土類系ボンド磁石にさらなる耐食性を付与することなどを目的として、その表面に樹脂塗装被膜や電気めっき被膜などの各種被膜を単層形成や積層形成してもよいことはいうまでもない。

### 実施例

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。なお、以下の実施例は、高周波溶解によって組成：Nd 12.8原子%，Dy 1.0原子%，B 6.3原子%，Co 14.8原子%，Ga 0.5原子%，Zr 0.09原子%，残部Feの鋳塊を作製し、アルゴンガス雰囲気中で1100℃×24時間焼鈍したものを酸素濃度0.5%以下のアルゴンガス雰囲気中で粉碎して平均粒径100μmの粉碎粉としてからこれを0.15MPaの水素ガス加圧雰囲気中で870℃×3時間の水素化熱処理を行い、その後、減圧（1kPa）アルゴンガス流気中で850℃×1時間の脱水素処理を行ってから冷却して製造したHDDR磁石粉末（平均結晶粒径0.4μm）を用いて行った。

### 実施例 I

#### （実施例A）

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として無機顔料であるカーボンブラック（平均粒径0.08μm）を17重量%と有機分散媒として水溶性エポキシのカルボン酸塩を15重量%含み、アンモニアでpHを7.2に調整して水性処理液（粘度10cP）を調製した。

50mlの処理液にHDDR磁石粉末50gを室温で3分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて30秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中100℃で1時間加熱乾燥した。得られた凝集塊を乳鉢

で解砕することで、カーボンブラックを主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる黒色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。

このようにして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末1gに対し、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

エポキシ樹脂とフェノール系硬化剤を重量比率で100：3の割合でメチルエチルケトンに溶解して樹脂液を調製した。実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液を、耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液の合計重量に対する樹脂液の重量の比率が3%となるように均一混合した後、メチルエチルケトンを常温で蒸発させて粉末顆粒状の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。得られた希土類系ボンド磁石用コンパウンドを、圧縮成形（100℃温間磁場中成形、 $H_e x = 0.96 \text{ MA/m}$ 、 $0.6 \text{ GPa}$ ）し、得られた成形体を150℃のアルゴンガス雰囲気中で1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させて、寸法が縦12.0mm×横7.6mm×高さ7.4mmで密度が $5.9 \text{ g/cm}^3$ のボンド磁石を製造した。

こうして製造されたボンド磁石に対し、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。また、ボンド磁石に対して着磁を行った後、大気中100℃で500時間加熱する加熱試験と大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、それぞれの加熱試験について、試験前に対する試験後における磁束劣化率（不可逆減磁率）を測定した。さらに、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行ったボンド磁石については再着磁を行い、加熱試験前に対する再着磁後における磁束劣化率（永久減磁率）を測定した。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

（実施例B）

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として有機顔料であるインダンスレン（平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ ）を17重量%と有機分散媒として水溶性エポキシのカルボン酸塩を15重量%含み、アンモニアでpHを7.2に調整して水性処理液（粘度 $15 \text{ cP}$ ）を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にしてインダンスレンを主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

(実施例C)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として有機顔料である銅フタロシアニン（平均粒径0.06 $\mu$ m）を17重量%と有機分散媒として水溶性エポキシのカルボン酸塩を15重量%含み、アンモニアでpHを7.2に調整して水性処理液（粘度17cP）を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にして銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

(実施例D)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として有機顔料であるインダンスレン（平均粒径0.06 $\mu$ m）を17重量%と有機分散媒としてアクリル重合系高分子分散媒を15重量%含んだエチルアルコール処理液（粘度30cP）を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にしてインダンスレンを主たる構



成成分とする被着層を表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

(実施例E)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として無機顔料であるカーボンブラック（平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ ）を17重量%と有機分散媒としてアクリル重合系高分子分散媒を15重量%含んだエチルアルコール処理液（粘度 $28\text{cP}$ ）を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にしてカーボンブラックを主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる黒色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

(比較例)

何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。また、何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

表 1

耐酸化性HDDR磁石粉末	重量増加率(%)
実施例A	0.05
実施例B	0.05
実施例C	0.06
実施例D	0.04
実施例E	0.04
比較例(未処理粉末)	0.30

表 2

ボンド磁石	重量増加率(%)	100℃×500時間 磁束劣化率(%)	150℃×100時間 磁束劣化率(%)	再着磁後永久減磁率(%) (酸化による磁束劣化率)
実施例A	0.10	-11.0	-29.7	-4.4
実施例B	0.09	-9.8	-29.0	-4.0
実施例C	0.11	-11.2	-30.4	-4.6
実施例D	0.09	-12.0	-28.2	-4.2
実施例E	0.09	-10.3	-28.7	-4.5
比較例	0.32	-13.8	-36.6	-7.9

(n=3)

表1から明らかなように、実施例A～実施例Eにおいて製造された耐酸化性HDDR磁石粉末は、何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末よりも酸化による重量増加率が遥かに少なく、これらの磁石粉末は耐酸化性に優れることがわかった。

また、図1と図2と表2から明らかなように、実施例A～実施例Eにおけるボンド磁石は、比較例におけるボンド磁石よりも酸化による重量増加率も磁束劣化率も少なかった。実施例A～実施例Eにおけるボンド磁石がこのような優れた特性を示すのは、優れた耐酸化性が付与されたHDDR磁石粉末を用いて所定形状に成形されていることに基づくものであるとともに、コンパウンド作製時や所定

形状に成形する際の圧縮成形時や成形後においても、磁石粉末の割れなどによる表面損傷が抑制されていることで酸化が効果的に阻止されていることに基づくものである。また、これらのボンド磁石の表面を走査型電子顕微鏡にて観察すれば、その空孔部がボンド磁石の樹脂バインダで固着した顔料粒子で封孔されていることを確認することができる。このような効果もこれらのボンド磁石が耐酸化性に優れることに寄与していると考えられる。

#### 評価A：ボンド磁石の表面に存在する空孔部の個数

実施例Aと実施例Bと比較例における3種類のボンド磁石について、縦12.0 mm×高さ7.4 mmの面を高さ方向に7エリアに均等区分し、圧縮方向である上方から下方に向かってナンバリングを行い、各エリアの表面を電子顕微鏡にて観察した。各エリアに存在する直径20  $\mu$ m以上の空孔部の個数をカウントし、1 mm<sup>2</sup>あたりの個数を算出した。結果を図3に示す。図3から明らかなように、実施例Aと実施例Bにおけるボンド磁石は、比較例におけるボンド磁石よりも空孔部の個数が遥かに少なかった。

#### 評価B：ボンド磁石の水への浸漬時間と重量変化率の関係

実施例Aと実施例Bと比較例における3種類のボンド磁石について、水への浸漬時間と重量変化率の関係を調べた。結果を図4に示す。図4から明らかなように、実施例Aと実施例Bにおけるボンド磁石は、比較例におけるボンド磁石よりも重量変化率が遥かに少なかった。また、比較例におけるボンド磁石を封孔処理したボンド磁石の重量変化率は、実施例Aと実施例Bにおけるボンド磁石の重量変化率と、比較例におけるボンド磁石の重量変化率の中間的なものであった。この結果は、比較例におけるボンド磁石を封孔処理したボンド磁石は、磁石の表面における空孔部は効果的に処理されているものの、磁石の内部の空孔部は十分に処理されていないことを示す一方、実施例Aと実施例Bにおけるボンド磁石は、磁石の表面のみならず内部における空孔部の発生も軽減されていることを示すものであると考えられた。

#### 注：比較例におけるボンド磁石の封孔処理方法

比較例におけるボンド磁石を実施例Aの工程1で調製した水性処理液に浸漬し、圧力を0.5 Paに保持した真空容器中で空孔部に処理液を減圧含浸させた後、

真空容器内を常圧に戻してからボンド磁石を取り出し、その表面を水洗することにより過剰に付着している処理液を除去した後に大気中120℃で20分間乾燥させて行った。

## 実施例Ⅱ

### (実施例A)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

燐酸濃度が0.09mol/Lのエチルアルコール溶液300mLにHDDR磁石粉末100gを室温で3分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて30秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中120℃で30分間加熱乾燥することでHDDR磁石粉末の表面に無機燐酸化合物被膜を形成した。

顔料として有機顔料である銅フタロシアニン（平均粒径0.06μm）を17重量%と有機分散媒として水溶性エポキシのカルボン酸塩を15重量%含み、アンモニアでpHを7.2に調整して水性処理液（粘度17cP）を調製した。

表面に無機燐酸化合物被膜を形成したHDDR磁石粉末50gを50mLの処理液に室温で3分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて30秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中100℃で1時間加熱乾燥した。得られた凝集塊を乳鉢で解砕することで、無機燐酸化合物被膜を介して銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。

このようにして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末1gに対し、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

エポキシ樹脂とフェノール系硬化剤を重量比率で100：3の割合でメチルエチルケトンに溶解して樹脂液を調製した。実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液を、耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液の合計重量に対する樹脂液の重量の比率が3%となるように均一混合した後、メチルエチルケトンを常温で蒸発させて粉末顆粒状の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。得られた

希土類系ボンド磁石用コンパウンドを、圧縮成形（ $100^{\circ}\text{C}$  温間磁場中成形、 $H_{ex}=0.96\text{ MA/m}$ 、 $0.6\text{ GPa}$ ）し、得られた成形体を $150^{\circ}\text{C}$ のアルゴンガス雰囲気中で1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させて、寸法が縦 $12.0\text{ mm}$ ×横 $7.6\text{ mm}$ ×高さ $7.4\text{ mm}$ で密度が $5.9\text{ g/cm}^3$ のボンド磁石を製造した。

こうして製造されたボンド磁石に対し、大気中 $150^{\circ}\text{C}$ で100時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。また、ボンド磁石に対して着磁を行った後、大気中 $100^{\circ}\text{C}$ で500時間加熱する加熱試験と大気中 $150^{\circ}\text{C}$ で100時間加熱する加熱試験を行い、それぞれの加熱試験について、試験前に対する試験後における磁束劣化率（不可逆減磁率）を測定した。さらに、大気中 $150^{\circ}\text{C}$ で100時間加熱する加熱試験を行ったボンド磁石については再着磁を行い、加熱試験前に対する再着磁後における磁束劣化率（永久減磁率）を測定した。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

（実施例B）

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として有機顔料であるインダンスレン（平均粒径 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ ）を17重量%と有機分散媒としてアクリル重合系高分子分散媒を15重量%含んだエチルアルコール処理液（粘度 $30\text{ cP}$ ）を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にして無機リン酸化合物被膜を介してインダンスレンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

（実施例C）

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

リン酸二水素ナトリウム濃度が0.14mol/Lの水溶液300mLにHDDR磁石粉末100gを室温で3分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて30秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中120℃で30分間加熱乾燥することでHDDR磁石粉末の表面に無機リン酸化合物被膜を形成した。

実施例Aの実験1で用いた処理液と同様の処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にして無機リン酸化合物被膜を介して銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

#### (実施例D)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

実施例Bの実験1で用いた処理液と同様の処理液を用いて実施例Cの実験1と同様にして無機リン酸化合物被膜を介してインダンスレンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

#### (実施例E)

#### 実験1：耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

自体公知の真空蒸着法によってHDDR磁石粉末の表面に膜厚0.3  $\mu\text{m}$ のAl被膜を形成した。

実施例Aの実験1で用いた処理液と同様の処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にしてAl被膜を介して銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

##### （比較例1）

何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。また、何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

##### （比較例2）

実施例Aの実験1で製造した表面に無機リン酸化合物被膜を形成したHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。また、このHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

##### （比較例3）

実施例Cの実験1で製造した表面に無機リン酸化合物被膜を形成したHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験

後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。また、このHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

(比較例4)

実施例Eの実験1で製造した表面にA1被膜を形成したHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表3に示す。また、このHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図5と図6と表4に示す。

表3

耐酸化性HDDR磁石粉末	重量増加率(%)
比較例1(未処理粉末)	0.30
比較例2	0.01
比較例3	0.01
比較例4	0.01
実施例A	0.01
実施例B	0.01
実施例C	0.01
実施例D	0.01
実施例E	0.01



表 4

ボンド磁石	重量増加率(%)	100℃×500時間 磁束劣化率(%)	150℃×100時間 磁束劣化率(%)	再着磁後永久減磁率(%) (酸化による磁束劣化率)
比較例1	0.32	-13.8	-36.6	-7.9
比較例2	0.34	-13.0	-39.1	-9.0
比較例3	0.34	-14.5	-39.4	-9.9
比較例4	0.33	-14.1	-35.0	-7.7
実施例A	0.08	-10.7	-29.5	-4.3
実施例B	0.06	-12.6	-27.9	-3.8
実施例C	0.06	-9.9	-27.9	-3.7
実施例D	0.05	-11.3	-27.3	-3.8
実施例E	0.07	-11.5	-28.9	-4.0

(n = 3)

表3から明らかなように、実施例A～実施例Eにおいて製造された耐酸化性HDDR磁石粉末、比較例2～比較例4において製造された表面被覆HDDR磁石粉末は、比較例1の何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末よりも酸化による重量増加率が遥かに少なく、これらの磁石粉末は耐酸化性に優れることがわかった。

しかしながら、図5と図6と表4から明らかなように、比較例2～比較例4におけるボンド磁石は、比較例1におけるボンド磁石と同程度に酸化による重量増加率と磁束劣化率が顕著であった。一方、実施例A～実施例Eにおけるボンド磁石は、比較例1におけるボンド磁石よりも酸化による重量増加率も磁束劣化率も少なかった。実施例A～実施例Eにおけるボンド磁石がこのような優れた特性を示すのは、優れた耐酸化性が付与されたHDDR磁石粉末を用いて所定形状に成形されていることに基づくものであるとともに、比較例2～比較例4におけるボンド磁石と異なり、コンパウンド作製時や所定形状に成形する際の圧縮成形時や成形後においても、磁石粉末の割れなどによる表面損傷が抑制されていることで酸化が効果的に阻止されていることに基づくものである。また、実施例A～実施例Eにおけるボンド磁石の表面を走査型電子顕微鏡にて観察すれば、その空孔部

がボンド磁石の樹脂バインダで固着した顔料粒子で封孔されていることを確認することができる。このような効果もこれらのボンド磁石が耐酸化性に優れることに寄与していると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法、希土類系ボンド磁石用コンパウンド、希土類系ボンド磁石およびその製造方法を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

1. 顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなることを特徴とする耐酸化性希土類系磁石粉末。
2. 顔料が無機顔料であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
3. 無機顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
4. 顔料が有機顔料であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
5. 有機顔料がインダンスレン系顔料またはフタロシアニン系顔料であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
6. 顔料の平均粒径（長径）が $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
7. 希土類系磁石粉末の平均粒径（長径）が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
8. 希土類系磁石粉末がHDDR磁石粉末であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
9. 希土類系磁石粉末の表面に形成された1層以上の被膜を介して最表面に被着層を有してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
10. 希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が無機燐酸化合物被膜であることを特徴とする請求の範囲第9項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
11. 希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が金属被膜であることを特徴とする請求の範囲第9項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。
12. 希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする顔料を主たる構成成分とする被着層を表面に有してなる耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法。
13. 希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、濾過を行って顔料含

有処理液が表面に付着した希土類系磁石粉末を取得することを特徴とする請求の範囲第12記載の製造方法。

14. 顔料含有処理液中における顔料の含有量が5重量%～33重量%であることを特徴とする請求の範囲第12項記載の製造方法。

15. 顔料含有処理液が有機分散媒を含有してなることを特徴とする請求の範囲第12項記載の製造方法。

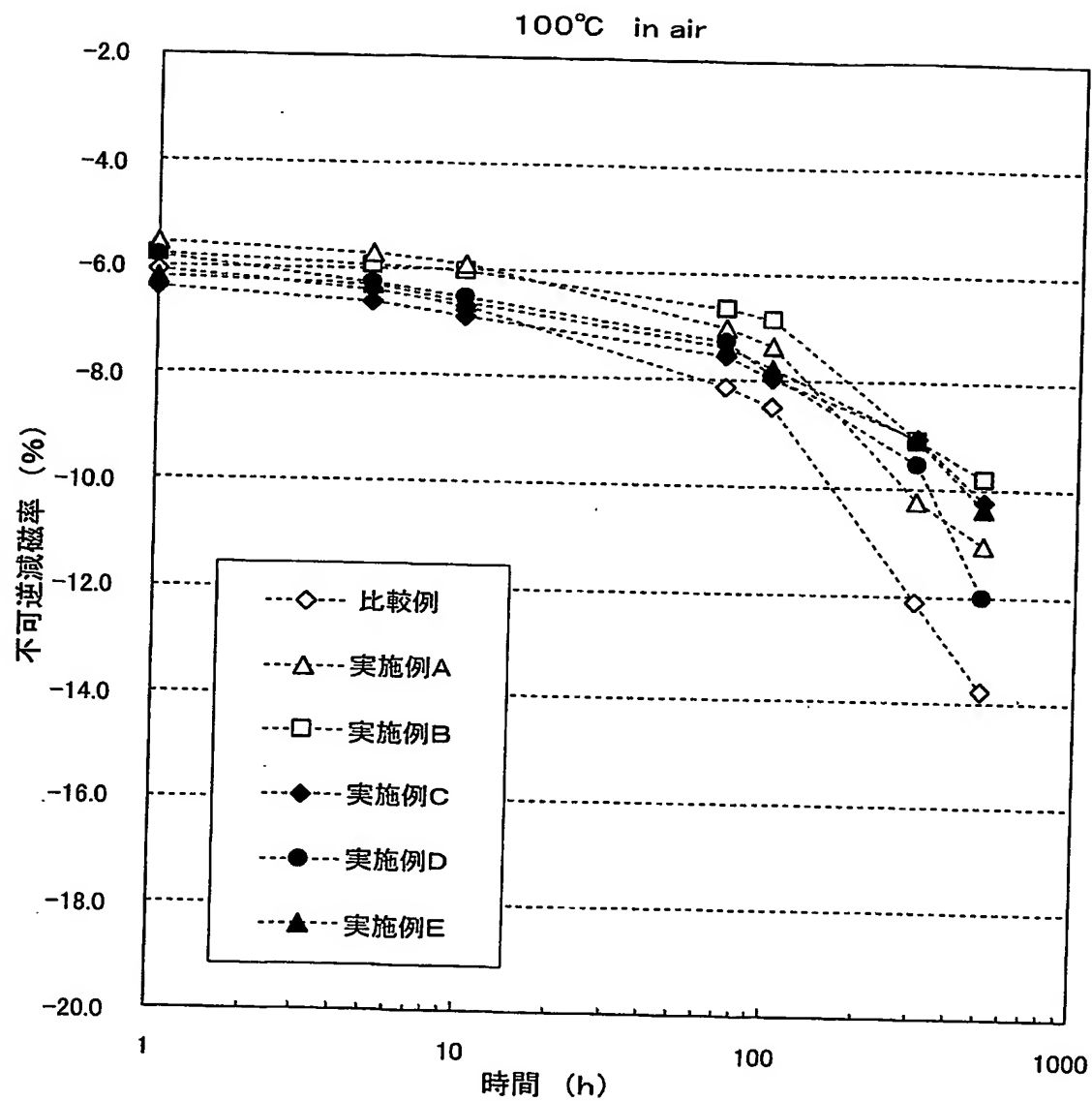
16. 表面に1層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする希土類系磁石粉末の表面に形成された1層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなる耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法。

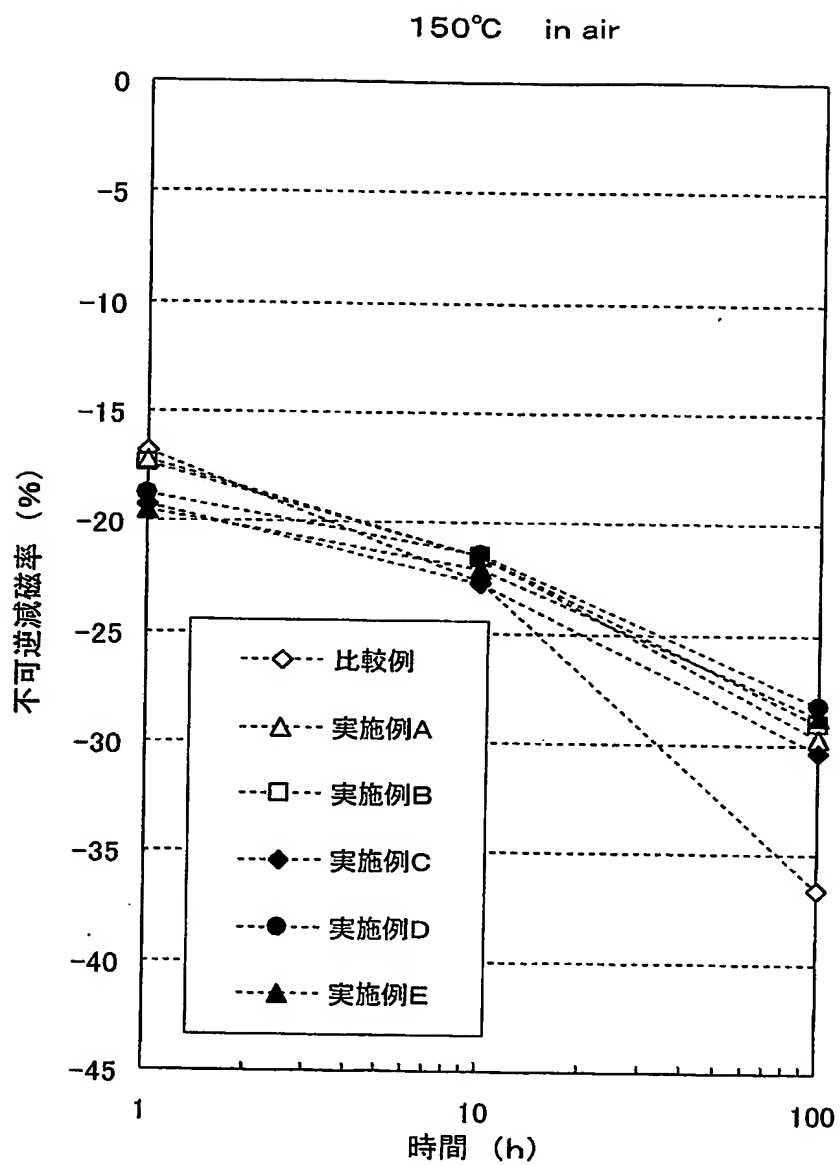
17. 請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類系磁石粉末と樹脂バインダとからなることを特徴とする希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

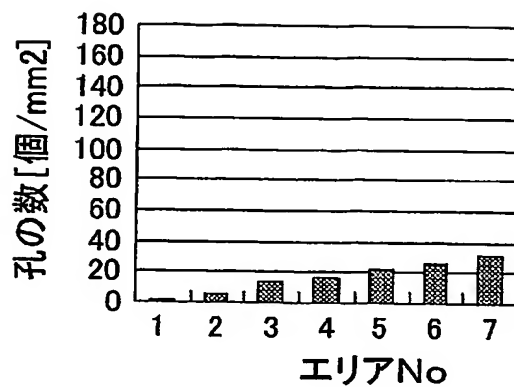
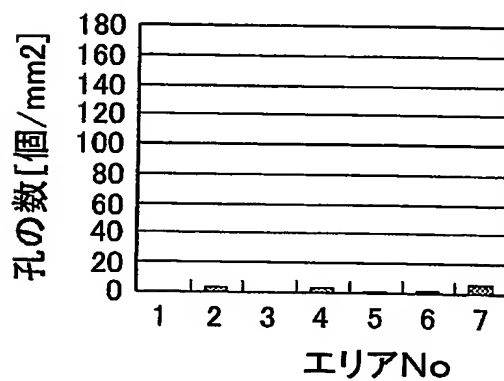
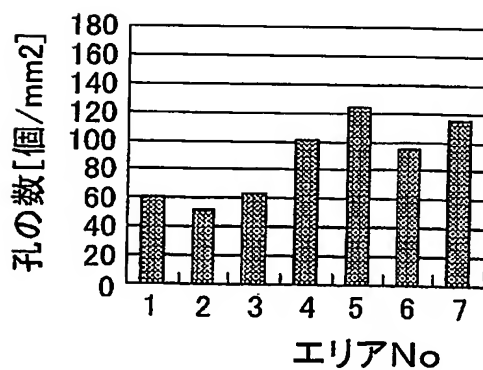
18. 請求の範囲第17項記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて所定形状に成形されてなることを特徴とする希土類系ボンド磁石。

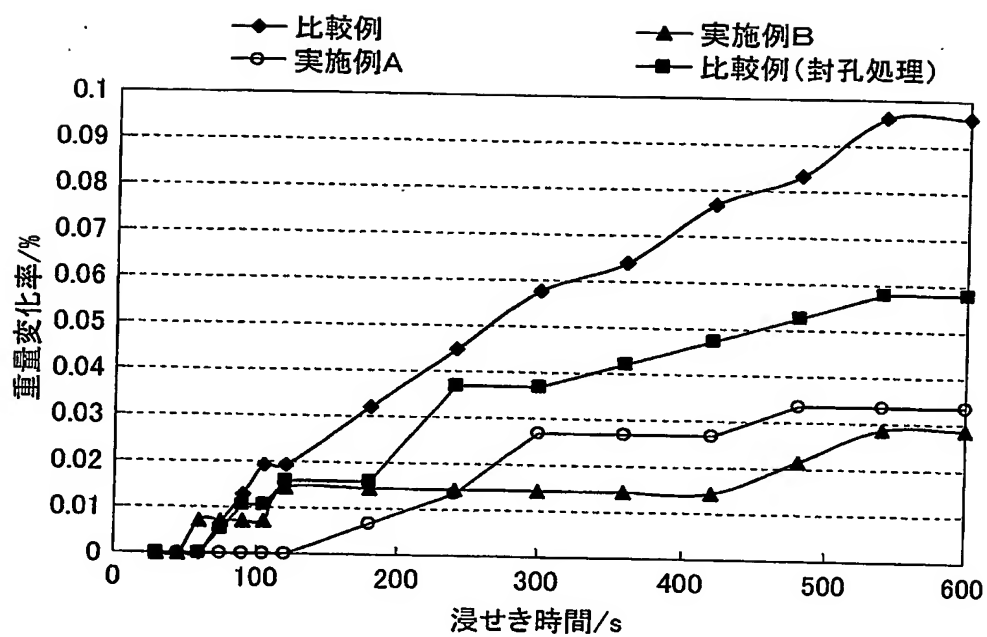
19. 請求の範囲第17項記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて少なくとも圧縮成形を含む工程にて所定形状に成形し、必要に応じて得られた成形体を加熱硬化することを特徴とする希土類系ボンド磁石の製造方法。

20. 圧縮成形を0.1 GPa～1 GPaの圧力で加圧して行うことを特徴とする請求の範囲第19項記載の製造方法。

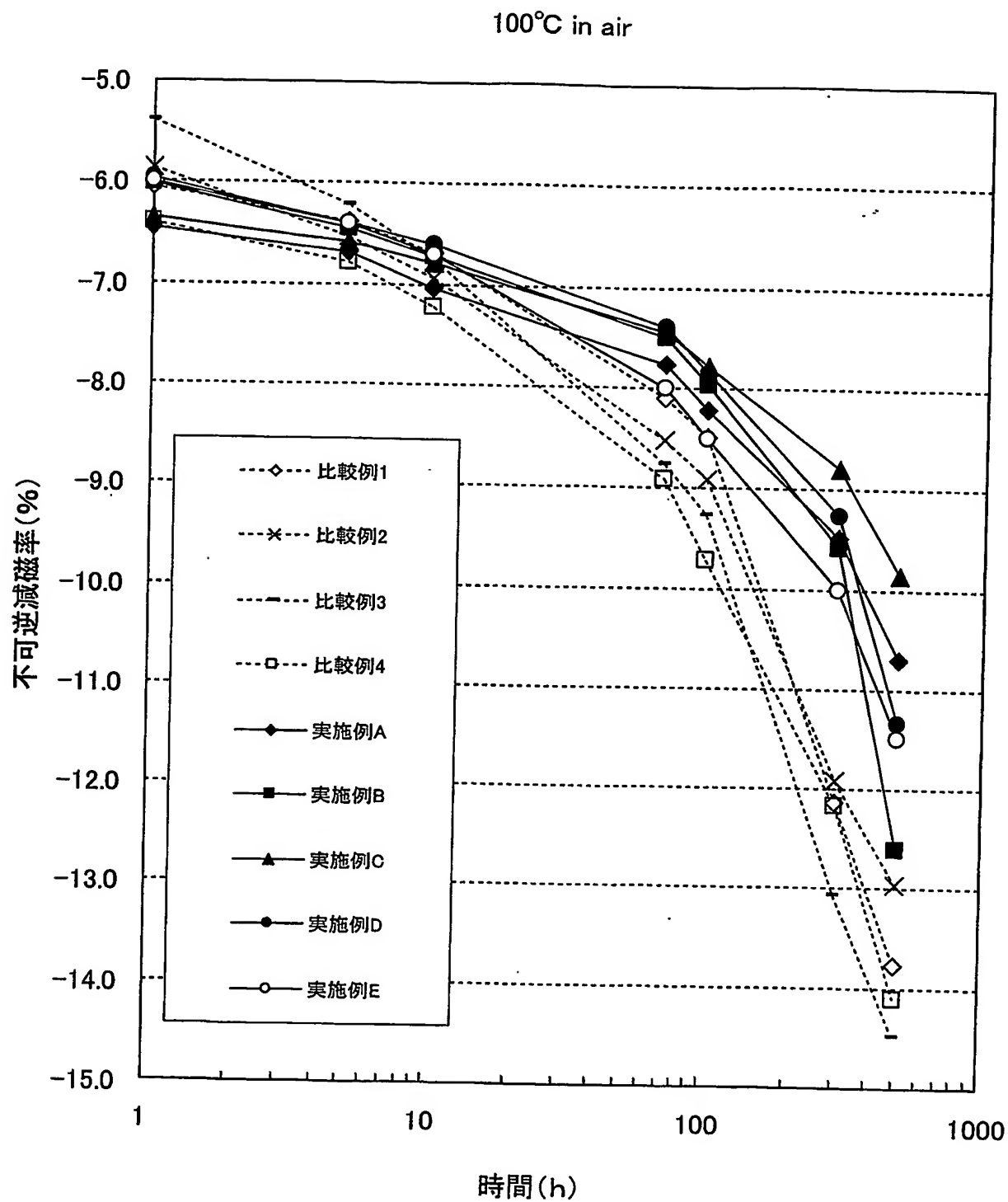
**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3****(1) 実施例A****(2) 実施例B****(3) 比較例**

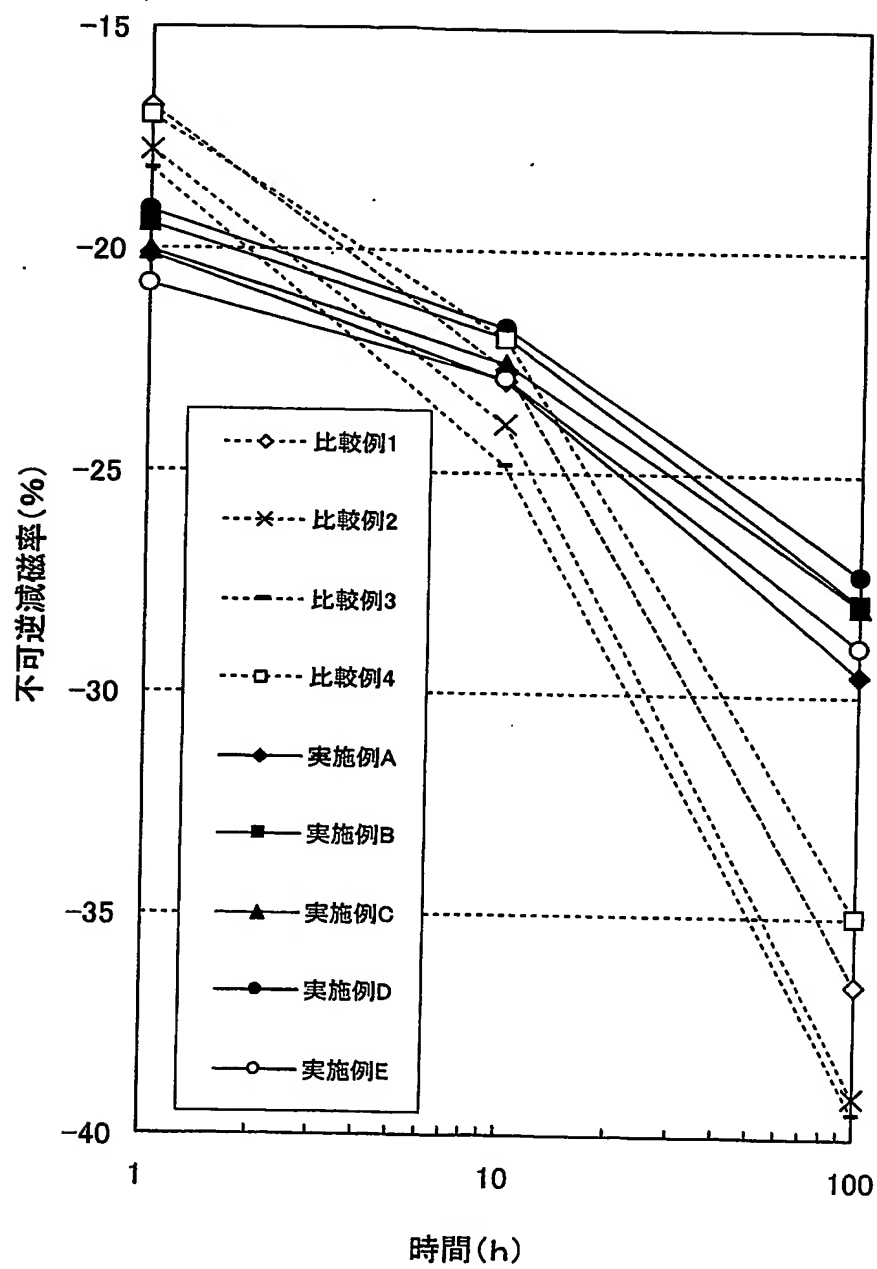
**Fig. 4**



**Fig. 5**

**Fig. 6**

150°C in air



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP2004/000116

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/09, 1/08, B22F1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/09, 1/08, B22F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	JP 2003-217916 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0023] to [0029] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6-20
P, Y	JP 2003-303711 A (JFE Steel Kabushiki Kaisha), 24 October, 2003 (24.10.03), Par. Nos. [0076] to [0081] & US 2003/0077448 A1	1-20
Y	JP 2000-231348 A (Makutekku Kabushiki Kaisha), 22 August, 2000 (22.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 2004 (23.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP2004/000116

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-269804 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 25 September, 1992 (25.09.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-20
Y	JP 2001-68314 A (Sony Corp.), 16 March, 2001 (16.03.01), Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none)	3
Y	JP 10-135021 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 May, 1998 (22.05.98), Claim 2 (Family: none)	4
Y	JP 7-201620 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 04 August, 1995 (04.08.95), Par. Nos. [0012]; [0021] (Family: none)	8,17-20
Y	JP 2002-356614 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0014], [0015] (Family: none)	10
Y	JP 4-150004 A (Kanebo, Ltd.), 22 May, 1992 (22.05.92), Claims (Family: none)	11
P,A	JP 2003-92208 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Par. No. [0175] (Family: none)	1-20
A	JP 4-269806 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 25 September, 1992 (25.09.92), Par. No. [0029] (Family: none)	3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/09, 1/08, B22F 1/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/09, 1/08, B22F 1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PY	JP 2003-217916 A (住友金属鉱山株式会社) 2003. 07. 31, 【0023】～【0029】 (ファミリー なし)	1, 4, 5 2, 3, 6-20
PY	JP 2003-303711 A (JFEスチール株式会社) 2003. 10. 24, 【0076】～【0081】 & US 2003/0077448 A1	1-20
Y	JP 2000-231348 A (マークテック株式会社) 2000. 08. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5 R 8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 4-269804 A (日鉄鉱業株式会社) 1992. 09. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20
Y	J P 2001-68314 A (ソニー株式会社) 2001. 03. 16, 【0012】、【0013】 (ファミリー なし)	3
Y	J P 10-135021 A (戸田工業株式会社) 1998. 05. 22, 【請求項2】 (ファミリーなし)	4
Y	J P 7-201620 A (住友特殊金属株式会社) 1995. 08. 04, 【0012】、【0021】 (ファミリー なし)	8, 17-20
Y	J P 2002-356614 A (日亜化学工業株式会社) 2002. 12. 13, 【0014】、【0015】 (ファミリー なし)	10
Y	J P 4-150004 A (鐘紡株式会社) 1992. 05. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
PA	J P 2003-92208 A (住友特殊金属株式会社) 2003. 03. 28, 【0175】 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 4-269806 A (同和鉱業株式会社) 1992. 09. 25, 【0029】 (ファミリーなし)	3